

**Aleksandra Jamrozik*, Andrzej Gonet*, Stanisław Stryczek*,
Dawid Wojaczek*, Łukasz Maciołek****

AKTYWNOŚĆ SORBENTÓW KLINOPTYLOLITOWYCH W ŚRODOWISKU ODPADOWYCH PŁUCZEK WIERTNICZYCH***

1. WSTĘP

Klinoptylolity należą do najbardziej rozpowszechnionych minerałów na świecie. Po wszechnie uważa się, że klinoptylolit ma najlepsze właściwości pod względem stabilności i trwałości struktury.

Mineralne surowce zeolityczne charakteryzują się dużą pojemnością sorpcyjną, właściwościami sita molekularnego oraz aktywnością katalityczną. Cechy te wynikają z glinokrzemianowej struktury szkieletowej zeolitu klinoptylolitowego zawierającej wolne przestrzenie wypełnione dużymi jonami i cząsteczkami wody, które mają dużą swobodę ruchu umożliwiającą wymianę jonową i odwracalną dehydratację [1–3, 8, 10].

Reakcje wymian jonowych w strukturze zeolitu zostały schematycznie przedstawione na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat reakcji wymiany jonowej z udziałem zeolitów [11]

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** PTH CERTECH, Niedomice

*** Praca została wykonana w ramach badań statutowych nr 11.11.190.01 Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

Obecność kanałów w strukturze tych minerałów powoduje, że mają one charakter sit molekularnych. Źródłem właściwości sorpcyjnych i kwasowych zeolitów są także powierzchniowe grupy OH, obecne w niewielkich ilościach w warunkach naturalnych [10].

Biorąc pod uwagę wyżej wymienione właściwości sorbentów klinoptylolitowych, autorzy podjęli próbę oceny możliwości zastosowania ich w procesach utylizacji odpadowych płuczek wiertniczych, jako alternatywy dla aktualnie stosowanych metod, pozwalającej na zmniejszenie ładunków zanieczyszczeń. Odpady wiertnicze są jednym z rodzajów odpadów przemysłowych powstających w dużych ilościach podczas prowadzenia prac wiertniczych przy poszukiwaniu surowców mineralnych. Są to odpady, które charakteryzują się znaczną heterogenicznością pod względem składu chemicznego, właściwości fizycznych oraz potencjalnej szkodliwości dla środowiska.

Istotnym czynnikiem ograniczającym, a wręcz niekiedy uniemożliwiającym utylizację odpadowych płuczek wiertniczych w środowisku gruntowo-glebowym, jest obecność nadmiernych koncentracji makromolekularnych koloidów organicznych typu lignosulfoniany, bądź substancje humusowe, a także biopolimery seminaturalne (przetworzona skrobia i celuloza), oraz polimery syntetyczne (pochodne poliakryloamidu). Dodatkowo płuczki zawierają także ponadnormatywne ilości związków nieorganicznych w postaci chlorków, siarczanów, wodorowęglanów wapnia, sodu i potasu. Zawartość tych substancji powoduje, że odpady wiertnicze stwarzają poważany problem z punktu widzenia ochrony środowiska, ich zagospodarowania bądź składowania.

2. METODY BADAŃ LABORATORYJNYCH

Z uwagi na takie własności surowców klinoptylolitowych jak [2]:

- selektywność sorpcji w stosunku do określonych związków chemicznych,
- charakter sit molekularnych,
- sorpcja substancji organicznych

przeprowadzono badania laboratoryjne, które miały na celu określenie aktywności sorbentów klinoptylolitowych w stosunku do pierwiastków alkalicznych w postaci soli chlorkowych i siarczanowych, a także w stosunku do substancji organicznych występujących w ponadnormatywnych ilościach w odpadowych płuczkach wiertniczych.

Badania te prowadzono w warunkach nieprzepływowych. W tym celu do kolb stożkowych o pojemności 200 cm³, zawierających w jednej 20 g w drugiej 10 g klinoptylolitu odmierzone 100 cm³ zużytej płuczki. Zawartości kolb wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej przez 24 godziny w temperaturze 21 °C (±2 °C), po czym roztwory podano filtracji na prasie filtracyjnej Baroid pod ciśnieniem 0,75 MPa, używając sączków twardych produkcji firmy Fann. Uzyskane filtry podano analizie określającej:

- zawartość wyługowanych jonów: Cl⁻, Ca²⁺, Fe³⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺, SO₄²⁻,
- pomiaru absorbancji w zakresie UV-VIS.

Badania stężenia jonów w filtratach zostały określone przy użyciu metody absorpcyjnej spektroskopii atomowej (ASA) na spektrofotometrze Philips PU-9100x.

Skuteczność sorpcji substancji organicznych między innymi lignosulfonianów, ligniny (które są powszechnie stosowane w technologii płuczek wiertniczych) na stosowanym sorbencie klinoptylolitytowym oceniono na podstawie pomiaru absorbancji w ultrafiolecie w zakresie długości fali od 200–500 nm. Materia organiczna wykazuje absorbancję, która rośnie wraz ze zmniejszeniem się długości fali. Najczęściej z zakresu 200–400 nm do charakterystyki rozpuszczalnych substancji organicznych wybiera się pomiar absorbancji w 254 nm i 436 nm [4, 6].

Wykonano spektrogramy filtratów odpadowych płuczek wiertniczych w zakresie bliskiego nadfioletu (200–400 nm) i części widzialnej światła (400–500 nm) z wykorzystaniem spektrofotometru UV/VIS model U-1900 firmy Hitachi przy następujących parametrach pracy: prędkość skanowania 400 nm/min, dokładność długości fali $\pm 0,5$ nm, odtwarzalność ustawienia długości fali $\pm 0,3$ nm, zakres fotometryczny 0–4,5 Abs, a dokładność fotometryczna wynosiła 0,004 Abs. Absorbancję badanych filtratów mierzono przy długościach fali 254 nm (UV_{254}) i 436 nm (UV_{436}) – są to długości fali wykorzystywane przy pomiarach rozpuszczalnych substancji organicznych [6].

3. CHARAKTERYSTYKA BADANYCH SUROWCÓW

Materiał badawczy stanowiły zużyte wodne płuczki wiertnicze, które są najczęściej stosowane w krajowym wiertnictwie do przewiercania warstw ilasto-lupkowych. Płuczka glikolowo-polimerowa i potasowo-polimerowa pochodziły z rejonu wierceń w Karpatach i zapadliku przedkarpackim, natomiast płuczka potasowa pochodziła z rejonu wierceń na Morzu Bałtyckim. Skład badanych, odpadowych płuczek został podany w tabeli 1.

Tabela 1
Kompozycja badanych płuczek

Skład płuczki	Potasowej	Glikolowo-polimerowej	Potasowo-polimerowej
	Zawartość [%]		
Bentonit	–	3,50	3,00
Poliglikol	–	5,00	–
KCl	3,00	maks. 20, 00	8,00
NaCl	–	–	15,00
Środek smarny	–	–	1,20
CMC LV (karboksymetyloceluloza niskolepna)	2,50	1,50	1,60
CMC HV (karboksymetyloceluloza wysokolepna)	0,25	0,50	–
PHPA (częściowo hydrolizowany poliakryloamid)	0,10	–	0,40

Tabela 1 cd.

Skład płuczki	Potasowej	Glikolowo- -polimerowej	Potasowo- -polimerowej
	Zawartość [%]		
K ₂ CO ₃	0,05	–	–
KOH	0,25	–	–
Inhibitor korozji	0,10	–	3,00
Środek zapobiegający biodegradacji	0,30	–	–
Środek powierzchniowo czynny	0,50	–	–
Bokator organiczny	7,00	–	–
Blokator nieorganiczny	0,70	–	–
Baryt	0,40	–	–

W zużytych płuczках wiertniczych obecne są składniki zaliczane do czterech kategorii substancji [9]:

- a – składniki mineralne jak minerały ilaste o strukturze warstwowej, minerały węglanowe (jak kalcyt, dolomit), czy chlorki (KCl i NaCl);
- b – makromolekularne koloidy organiczne, (substancje humusowe, taniny, lignosulfoniany powodujące zabarwienie ścieków wiertniczych),
- c – hydrofilne polimery organiczne (naturalne i seminaturalne), jak biopolimery pochodne skrobi i celulozy,
- d – polimery syntetyczne (np. pochodne poliakryloamidu).

Odpadowe płuczki wiertnicze zawierają także w swym składzie domieszki biocydów oraz środki powierzchniowo-czynnych.

Do badań wykorzystano klinoptylolit ze skał wulkanicznych z Wschodniego rejonu Słowacji o składzie chemicznym i właściwościach fizycznych podanych w tabeli 2.

Tabela 2

Skład fizyczno-chemiczny klinoptylolitu z rejonu Słowacji Wschodniej

Parametr	Wartość
Skład mineralogiczny	Klinoptylolit > 80% Krystobalit > 5% Plagioklaz > 3%
Porowatość	30–40%
Nasiąkliwość	30–35%
Wilgotność	4–5%
Zdolność wymiany	1,4 mol/dm ³
Selektywność	Cs > Rb > K > NH ₄ > Ba > Sr > Na > Ca > Fe > Al > Mg > Li

Tabela 2 cd.

Skład chemiczny	Zawartość [%]
SiO ₂	65,0–72,0
Al ₂ O ₂	11,5–13,5
CaO	2,5–5,5
K ₂ O	2,2–3,4
Fe ₂ O ₃	0,7–1,9
MgO	0,6–1,2
Na ₂ O	0,2–1,3
TiO ₂	0,1–0,3

Zastosowany sorbent to surowiec mineralny o zawartości czystego klinoptylolitu powyżej 80% należy do grupy klinoptylolitów wysokokrzemowych, zawartość krzemu w granicy 65,0–72,0%. Badany klinoptylolitu, wskazuje większą selektywność jonowymienną w stosunku do jonów potasu, sodu, żelaza.

Analizę sitową omawianego klinoptylolitu prezentuje tabela 3. Dla badanego klinoptylolitu największy udział frakcji przypadają na uziarnienie poniżej 0,056 mm, aż 83,5%.

Tabela 3

Analiza granulometryczna klinoptylolitu z rejonu Słowacji Wschodniej

Wielkość cząstek [mm]	< 0,056	>0,056	>0,063	>0,16
Zawartość frakcji [%]	83,5	15,0	0,0	1,0

4. WYNIKI POMIARÓW I ICH INTERPRETACJA

W tabeli 4 przedstawiono analizę chemiczną wyciągów wodnych z odpadowych płuczek z dodatkiem sorbentu klinoptylolitowego.

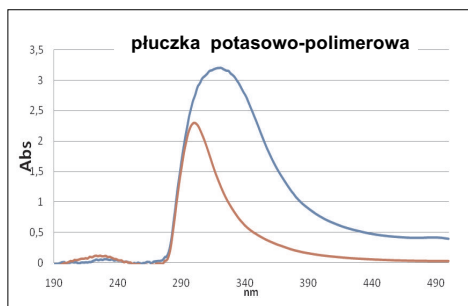
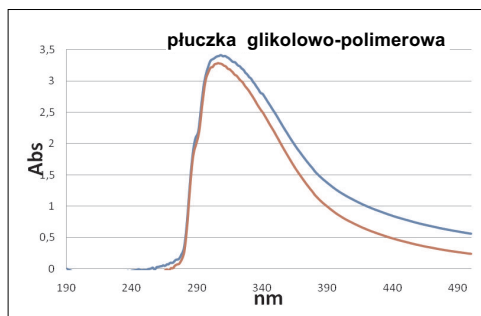
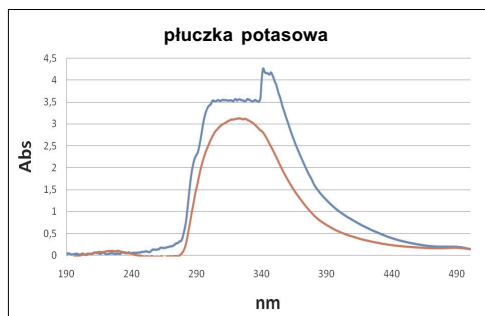
Widma absorpcyjne UV-VIS (dla przykładu w zakresie 200–500 nm) dla filtratów odpadowych łuczek wiertniczych oraz dla filtratów z odpadowych płuczek z dodatkiem klinoptylolitu przedstawiono na rysunku 2.

W tabeli 5 podano pomierzone wartości absorbancji przy długości fali 245 nm (UV₂₅₄) oraz 436 (UV₄₃₆) dla filtratów odpadowych płuczek wiertniczych bez klinoptylolitu oraz z dodatkiem 20% zeolitu.

Tabela 4

Analiza chemiczna filtratów z odpadowych płuczek z dodatkiem klinoptylolitu

Parametr	Płuczka potasowa	Płuczka potasowa + zeolit	Płuczka glikolowo-polimerowa	Płuczka glikolowo-polimerowa + zeolit	Płuczka potasowo-polimerowa	Płuczka potasowo-polimerowa + zeolit
pH w temp. 21 °C (±1 °C)	9,15	9,10	7,20	7,10	11,00	10,50
Stężenie jonów	[mg/ dm³]					
Cl ⁻	23086,46	22373,91 – 20% 22080,74 – 10%	41042,59	38976,21- 20% 38910,46 -10%	120918,89	116999,89-20% 110025,18 -10%
Ca ²⁺	138,95	1979,74 – 20% 537,29 – 10%	603,11	3849,74 -20% 2327,58 – 10%	8,97	69,06 – 20% 35,88 – 10%
Fe ³⁺	1,96	0,26 – 20% 0,69 – 10%	8,67	7,41 – 20% 7, 89 – 10%	0,23	0,22 – 20% 0,20 – 10%
K ⁺	14102,97	9078,66 – 20% 8297,15 – 10%	39059,82	28863,12 – 20% 19532,50 – 10%	4012,69	3729,38 – 20% 1987,56 – 10%
Mg ²⁺	22,46	74,53 – 20% 24,15 – 10%	99,94	239,16 – 20% 101,12 – 10%	0,31	0,44 – 20% 0,40 -10%
Na ⁺	8318,01	8857,22 – 20% 5833,13 – 10%	8057,32	9501,07 – 20% 5257,42 -10%	5799,00	5830,55 – 20% 2976,27 – 10%
SO ₄ ²⁻	881,7	802,47 – 20% 748,10 – 10%	3988,08	3812,84 – 20% 3427,62 – 10%	28,19	19,26 – 20% 14,37 – 10%



Rys. 2. Widma absorbcyjne UV-VIS odpadowych płuczek wiertniczych (linia górna – niebieska) z dodatkiem 20% klinoptylolitu (linia dolna – czerwona)

Tabela 5

Wartość absorbancji filtratów odpadowych płuczek przy wybranych długościach fali promieniowania UV-VIS

Rodzaj płuczki		potasowa		glikolowo-polimerowa		potasowo-polimerowa	
		bez zeolitu	z zeolitem	bez zeolitu	z zeolitem	bez zeolitu	z zeolitem
Absorbancja dla λ [nm]	254	0,083	~0,000	0,003	~0,000	0,001	~0,000
	436	0,439	0,252	0,874	0,509	0,487	0,061

Podjęta próba oceny aktywności sorbentów klinoptylolitowych w stosunku do nadnormalnych ilości pierwiastków alkalicznych w postaci soli chlorkowych i siarczanowych, a także w stosunku do substancji organicznych występujących w odpadowych płuczkach wiertniczych, opierała się na założeniu że klinoptylolity posiadają wyjątkowe właściwości adsorpcyjne i jonowymienne.

Badania składu chemicznego filtratów z odpadowych płuczek wiertniczych bez dodatku oraz z dodatkiem klinoptylolitu przedstawiono w tabeli 4. Przedstawione wyniki analizy absorpcyjnej spektroskopii atomowej filtratów z odpadowych płuczek wiertniczych wskazują, że łatwo ługowane z płuczek są sole potasowe i sodowe w postaci chlorków i siarczanów.

Zawyżone wartości składu chemicznego filtratów z dodatkiem 20% klinoptylolitów (tab. 4) wynikają z faktu, że taka dawka klinoptylolitu jest dawką nadmiarową dla optymalnej pracy sorbentu.

Otrzymane wyniki pozwalają również stwierdzić, że w odniesieniu do kationów, zwłaszcza potasu, sodu, żelaza, a w pewnym stopniu także anionów (Cl^- i SO_4^{2-}) klinoptylolity wykazują zdolność wymiany jonowej. Zdolność wymiany kationów jest uwarunkowana obecnością nadmiarowego ładunku ujemnego sieci krystalicznej [10].

Wg danych piśmiennictwa [7] całkowite i robocze zdolności jonowymienne klinoptylolitów zależą również w dużej mierze od obecności w roztworach jonów wapnia i magnezu, które to odpowiadają za twardość badanych filtratów. Stężenie jonów wapnia i magnezu w odpadowych płuczkach wiertniczych jest wysokie. Dlatego też można sądzić, że zdolność wymiany jonowej klinoptylolitów została zablokowana. Jednakże nastąpiło pochłanianie metali jednowartościowych – w przypadku potasu jest to redukcja stężenia prawie o 50%.

Z uwagi na fakt, że filtry z odpadowych płuczek wiertniczych są mieszaniną związków o różnej masie cząsteczkowej, przy wykreślaniu widma absorpcyjnego zastosowano szeroki zakres UV-VIS. Przedstawione na rysunku 2 widma badanych filtratów w zakresie 200–500 nm nie wykazują wyraźnych i dobrze uformowanych i rozdzielonych pików, które pozwoliłyby na identyfikację poszczególnych związków. Można jednak zauważyć systematyczny wzrost krzywych widmowych absorpcji w zakresie od $\lambda = 490$ nm, tj. od zakresu barwy żółtej promieniowania widzialnego w kierunku ultrafioletu do $\lambda = 300$ nm. Intensywny wzrost przebiegu linii na tym odcinku zwłaszcza ultrafioletu może być wynikiem

udziału charakterystycznych grup chromoforowych lub auksochromowych pochodzących od związków humusowych występujących w filtratach z odpadowych płuczek wiertniczych [5].

Na podstawie uzyskanych wyników pomiaru wartość absorbancji UV_{254} i UV_{436} filtratów z badanych płuczek (tab. 5) można wnioskować, że istnieje możliwość redukcji szkodliwego oddziaływania związków organicznych na środowisko biochemiczne poprzez zastosowanie dodatku klinoptylolitów do odpadowych płuczek wiertniczych. Malejąca wartość absorbancji w zakresie UV_{254} – UV_{436} świadczy o redukcji związków organicznych w filtratach odpadowych płuczek (tab. 5). W związku z powyższym, należy stwierdzić, że zastosowany klinoptylolit jest minerałem, który to pełni w środowisku odpadowych płuczek wiertniczych funkcję naturalnego sorbentu związków organicznych powszechnie stosowanych w wiertnictwie, oraz bariery wychwytyjącej selektywnie jony K^+ , Na^+ , Fe^{3+} .

Podsumowując, można przyjąć, że z punktu widzenia ochrony środowiska przyrodniczego, dodatek klinoptylolitów do odpadowych płuczek powoduje ograniczenie negatywnego oddziaływania płuczek wiertniczych na środowisko geochemiczne.

5. PODSUMOWANIE

1. W przeprowadzonych badaniach zwrócono uwagę na przydatność sorbentów klinoptylolitycznych w usuwaniu nadmiarowych soli metali jednowartościowych oraz związków organicznych uznanych za toksyczne bądź szkodliwe dla środowiska naturalnego.
2. W eliminacji zagrożeń środowiska biogeochemicznego przez substancję organiczną z grupy lignosulfonianów, skuteczne jest stosowanie 10% dodatku klinoptylolitów do odpadowych płuczek wiertniczych. Reakcje adsorpcyjnego wiązania zapewniają wysoką sprawność usuwania makromolekularnych związków organicznych z środowiska odpadowych płuczek wiertniczych.
3. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki, można stwierdzić, że metoda zastosowania klinoptylolitów jako sorbentów mogła by być wykorzystana w pierwszym etapie uzdatniania odpadowych płuczek wiertniczych.
4. Badane sorbenty można zastosować jako bariery filtracyjne dla odcieków i przesączy z odpadów wiertniczych.

LITERATURA

- [1] Anielak A., Piaskowski K.: *Badanie możliwości zastosowania zeolitów do oczyszczania ścieków komunalnych*. Ogólnopolska konferencja naukowa „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska”, Ustronie Morskie 2001
- [2] Auerbach S., Carrado K., Dutta P.: *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York 2003

- [3] Bekkum H., Flanigen E. M., Jacobs P. A., Jansen J. C.: *Introduction to Zeolite Science and Practice*. 2ND Completely Revised and Expanded Edition, Elsevier 2001
- [4] Clesceri, L.: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington 1998.
- [5] Drobnik M, Latour T., Krawczyk B.: *Badania preparatów borowinowych z wykorzystaniem spektrofotometrii UV-VIS*. Roczniki PZH, 58, nr 4, 2007
- [6] Fresenius W., Quentin K. E., Schneider W.: *Water Analysis. A Practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer-Verlag, Berlin Heiderberg 1988
- [7] Kaleta J., Papciak D., Puskarewicz A.: *Klinoptylolity i diatomity w aspekcie przydatności w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków*. Gospodarka surowcami mineralnymi, t. 23, 2007
- [8] Polat E. i in.: *Use of Natural Zeolite (Clinoptilolite) in Agriculture*. Journal of Fruit and Ornamental Plant Research, vol. 12, 2004 (Special ed.)
- [9] Gonet A. (red.): *Metody przetwarzania organiczno-mineralnych odpadów wiertniczych w aspekcie ich zagospodarowania*. Kraków 2006
- [10] Kłapyta Z., Żabiński W. (red.): *Sorbenty mineralne Polski*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2008
- [11] Vance G. i in.: *Innovative Technology Development To Maximize Beneficial Use Of Produced Water From Coalbed Natural Gas Operations In The Powder River Basin, Wyoming*. Final Report 2007
- [12] Wasylj I. i in.: *Badania nad przydatnością zakarpackiego klinoptylolitu do adsorpcji jonów Hg(II), Cr(III) i Ni(II) z roztworów wodnych*. Ochrona Środowiska, 4 (71), 1998
- [13] Vladimir O. i in.: *Badania nad przydatnością zakarpackiego klinoptylolitu do adsorpcji chloroformu z roztworów wodnych*. Ochrona Środowiska, 3 (70), 1998
- [14] Winczaszek B.: *Analiza możliwości zastosowania zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych w procesach oczyszczania ścieków*. Wrocław 2006 (praca doktorska)